

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月17日
Date of Application:

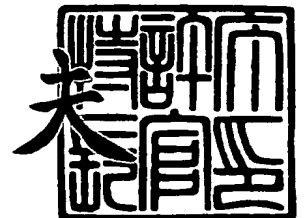
出願番号 特願2003-071423
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-071423]

出願人 パイオニア株式会社
Applicant(s):

2003年12月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3107957

【書類名】 特許願

【整理番号】 57P0509

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/06

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示パネル及びその製造方法

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パイオニア株式会社 総合研究所内

【氏名】 久保田 広文

【特許出願人】

【識別番号】 000005016

【氏名又は名称】 パイオニア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079119

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤村 元彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016469

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006557

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示パネル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 及び第 2 表示電極並びに前記第 1 及び第 2 表示電極間に挟持かつ積層された有機化合物からなる 1 以上の有機機能層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子と、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を担持する基板と、からなる有機エレクトロルミネッセンス表示パネルであって、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子及びその周囲の前記基板の表面を覆うポリ尿素又はポリイミドからなる高分子化合物膜と、

前記高分子化合物膜、その縁部及びその周囲の前記基板の表面を覆う無機バリア膜と、を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 2】 前記無機バリア膜は窒化シリコン又は窒化酸化シリコンからなることを特徴とすることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 3】 前記無機バリア膜はプラズマ化学気相成長法又はスパッタ法又は触媒化学気相成長法により成膜されたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 4】 前記高分子化合物膜は蒸着重合法により成膜されたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 5】 前記蒸着重合法において、ポリ尿素又はポリイミド膜を真空又は不活性ガス中で所定温度にてアニールを行う工程を含むことを特徴とする請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 6】 前記高分子化合物膜は真空中噴霧法により成膜されたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 7】 前記高分子化合物膜及び前記無機バリア膜は交互に積層された複数層で成膜されたことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【請求項 8】 1 以上の有機エレクトロルミネッセンス素子及び前記有機エレクトロルミネッセンス素子を担持する基板からなる有機エレクトロルミネッセンス表示パネルの製造方法であって、

基板上に、各々が第 1 及び第 2 表示電極並びに前記第 1 及び第 2 表示電極間に挟持かつ積層された有機化合物からなる 1 以上の有機機能層からなる 1 以上の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する工程と、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子及びその周囲の前記基板の表面を覆うように、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を含む表示領域よりも大きい範囲にポリ尿素又はポリイミドからなる高分子化合物膜を成膜する工程と、

前記高分子化合物膜、その縁部及びその周囲の前記基板の表面を覆うように、前記高分子化合物膜よりも大きい範囲に無機バリア膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 9】 前記高分子化合物膜の縁部は漸次膜厚が減少するように形成されることを特徴とすることを特徴とする請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 10】 前記無機バリア膜は窒化シリコン又は窒化酸化シリコンからなることを特徴とすることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 前記無機バリア膜はプラズマ化学気相成長法又はスパッタ法又は触媒化学気相成長法により成膜されたことを特徴とする請求項 8～10 のいずれか 1 記載の製造方法。

【請求項 12】 前記高分子化合物膜は蒸着重合法により成膜されたことを特徴とする請求項 8～11 のいずれか 1 記載の製造方法。

【請求項 13】 前記蒸着重合法において、ポリ尿素又はポリイミド膜を真空又は不活性ガス中で所定温度にてアニールを行う工程を含むことを特徴とする請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】 前記高分子化合物膜は真空中噴霧法により成膜されたことを特徴とする請求項 8～11 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電流の注入によって発光するエレクトロルミネッセンスを呈する有機化合物材料からなる発光層を含む1以上の薄膜（以下、有機機能層という）を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）及びその1以上が基板上に形成された有機エレクトロルミネッセンス表示パネル（以下、有機EL表示パネルという）に関する。

【0002】**【従来の技術】**

有機EL素子は、基本的には有機機能層を陽極及び陰極で挟んだ形態で、両電極から注入された電子と正孔が再結合時に形成される励起子が励起状態から基底状態に戻り光を生じさせる。例えば、透明基板上に、陽極の透明電極と、有機機能層と、陰極の金属電極とが順次積層して有機EL素子は構成され、透明基板側から発光を得る。有機機能層は、発光層の単一層、あるいは有機正孔輸送層、発光層及び有機電子輸送層の3層構造、又は有機正孔輸送層及び発光層の2層構造、さらにこれらの適切な層間に電子或いは正孔の注入層やキャリアブロック層を挿入した積層体である。

【0003】

有機EL表示パネルとして、例えばマトリクス表示タイプのものや、所定発光パターンを有するものが知られている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

この有機EL素子は、大気に晒されると、水分、酸素などのガス、その他の使用環境中のある種の分子の影響を受けて劣化し易い、特に有機EL素子の電極と有機機能層の界面では特性劣化が顕著であり、輝度、色彩などの発光特性が低下する問題がある。これを防止するために、有機EL表示パネルにおいて、酸化シリコンなどの無機物単一層の保護膜で有機EL素子を封止してその劣化を抑制する方法が考えられるが、これは十分なバリア性を有していない。すなわち、無機バリア膜ではピンホール発生を回避できないからである。保護膜にピンホールがあるとその部分から水分、酸素などが侵入し、有機EL素子の発光しない部分い

わゆるダークスポットが拡大してしまう。

【0005】

そこで本発明は、有機機能層又は電極に対する酸素及び水分などに対する遮蔽性が高く発光特性が劣化しにくい有機EL素子及び有機EL表示パネルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明の有機EL表示パネルは、第1及び第2表示電極並びに前記第1及び第2表示電極間に挟持かつ積層された有機化合物からなる1以上の有機機能層からなる有機EL素子と、前記有機EL素子を担持する基板と、からなる有機EL表示パネルであって、

前記有機EL素子及びその周囲の前記基板の表面を覆うポリ尿素又はポリイミドからなる高分子化合物膜と、

前記高分子化合物膜、その縁部及びその周囲の前記基板の表面を覆う無機バリア膜と、を有する。

【0007】

請求項8記載の1以上の有機EL素子及び前記有機EL素子を担持する基板からなる有機EL表示パネルの製造方法は、

基板上に、各々が第1及び第2表示電極並びに前記第1及び第2表示電極間に挟持かつ積層された有機化合物からなる1以上の有機機能層からなる1以上の有機EL素子を形成する工程と、

前記有機EL素子及びその周囲の前記基板の表面を覆うように、前記有機EL素子を含む表示領域よりも大きい範囲にポリ尿素又はポリイミドからなる高分子化合物膜を成膜する工程と、

前記高分子化合物膜、その縁部及びその周囲の前記基板の表面を覆うように、前記高分子化合物膜よりも大きい範囲に無機バリア膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明による実施の形態例を図面を参照しつつ説明する。

図1に本実施形態の有機EL素子を示す。実施形態の有機EL素子は、ガラスなどの基板10の上に順に積層された、第1表示電極13（透明電極の陽極）、有機化合物からなる発光層を含む1以上の有機機能層14、及び第2表示電極15（金属電極の陰極）を備える。さらに、有機EL素子は、その第2表示電極15の背面を覆うように、順に積層された封止膜、すなわち、蒸着重合によるポリ尿素又はポリイミド膜の高分子化合物膜16Pと無機バリア膜16Sを有する。高分子化合物膜16Pは、有機EL素子D及びその周囲の基板10の表面R1を被覆している。無機バリア膜16Sは、高分子化合物膜16Pと、その縁部E及びその周囲の基板の表面R2を被覆している。高分子化合物膜16Pの縁部Eは漸次膜厚が減少するように形成される。無機バリア膜16Sの滑らかな堆積を確保するためである。基板10の材料は限定されないので、ガラスなどの無機物の他、高分子化合物などの有機物から選択できる。このように、実施形態の有機EL素子においては、成膜順はどちらでもよいが、無機バリア膜16Sと高分子化合物膜16Pとの多層積層構造を用いることができる。

【0009】

有機EL素子は以下のような手順で製造される。

まず、図2に示すように、有機EL素子本体を作製する。基板10上にインジウム錫酸化物（ITO）からなる第1表示電極13を蒸着又はスパッタにて成膜する。その後、フォトリソグラフィ工程により所定のパターンを形成する。その上に、銅フタロシアニンからなる正孔注入層、TPD（トリフェニルアミン誘導体）からなる正孔輸送層、Alq3（アルミキレート錯体）からなる発光層、Li₂O（酸化リチウム）からなる電子注入層を順次、蒸着して有機機能層14を形成する。さらに、この上に蒸着によって、Alからなる第2表示電極15を透明電極13の電極パターンと有機機能層14を介して対向するように成膜する。

【0010】

次に、図3に示すように、有機EL素子の上に高分子化合物膜16Pとしてポリ尿素又はポリイミド膜を蒸着重合法により成膜する。この時、蒸着重合装置の

真空チャンバ内において、第1開口マスクM1を使って画素又は有機EL素子を含む表示領域よりも大きい範囲に高分子化合物膜16Pを成膜する。

有機EL素子上に成膜したポリ尿素又はポリイミド膜を真空やN₂などの不活性ガス中で有機機能層にダメージを与えない程度の所定温度（100℃）以下でアニールすることにより膜中のガス出しを行い、その後、以下の無機膜を成膜する。

【0011】

次に、蒸着重合装置から基板を取り出し、基板をプラズマ化学気相成長装置のチャンバ内へ装填し、図4に示すように、高分子化合物膜16P上に無機バリア膜16Sとして窒化シリコン膜をプラズマ化学気相成長により成膜する。この時、第2開口マスクM2を使って高分子化合物膜16Pよりも大きい範囲に無機バリア膜16Sを成膜して、図1に示す有機EL素子が作成される。第2開口マスクM2は第1開口マスクM1より大なる面積の無機物通過用開口を有しているので、高分子化合物膜16Pのエッジを被覆するように無機バリア膜16Sが成膜できる。また、高分子化合物膜16P及び無機バリア膜16Sの交互に積層する多層構造とする場合に同様に繰り返して成膜する。

【0012】

高分子化合物膜16Pを成膜する蒸着重合法は、真空チャンバ内部で、2種類以上の有機分子を蒸発、気化せしめ、発生したガスを、所定塗布面に接触、反応し堆積させ、有機分子を重合させる、すなわち、モノマーを真空中で重合反応させて高分子薄膜を作製させる成膜方法である。蒸着重合によれば、モノマー又はオリゴマーは蒸気圧を持っていれば、高分子化合物膜を得ることができる。ポリイミドは、主鎖中に熱的・化学的に安定なイミド環（複素環）や芳香環などの分子構造を有する高分子であり、耐熱性や機械強度、電気絶縁性、耐薬品性に優れている。高分子化合物膜としてはポリ尿素又はポリイミドが好ましい。ポリイミド膜はピロメリット酸二無水物とジアミンのモノマーを縮合重合することによって成膜される。ポリ尿素膜の原料には、例えば、MDI（4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）とODA（4,4'-ジアミンフェニルエーテル）などがある。二官能性モノマーなどの共蒸着によってポリイミド、ポリ尿素など薄膜を基

板表面で重合するドライプロセスの蒸着重合法は、溶媒を使用しないため高純度の高分子薄膜が得られ、該薄膜の膜厚制御性がよい、マスク蒸着が可能であるため膜のパターン形成が簡単にできる、などの特徴がある。

【0013】

無機バリア膜 16S を成膜する触媒化学気相成長法は、プラズマ化学気相成長方式とは異なり、高温の触媒 (Catalysis) を用いて原材料から薄膜の分子を生成し、基板に堆積させる方法である。プラズマ方式のように薄膜を傷つけてその特性を劣化させることはなく、また、触媒自体は 1000℃ 以上であるが、冷却ホルダに担持された薄膜は 100℃ 以下に抑えられるので有機 EL 素子を損傷させることはない。触媒化学気相成長法は、高温の金属又は金属化合物からなる触媒線表面での材料ガスの分解反応を用いる熱触媒を用いた化学気相成長法である。触媒線の金属又は金属化合物は例えばタングステン、タンタル、モリブデン、チタン、バナジウム又はこれらの 2 つ以上の合金の中から選択される。窒化シリコン膜を成膜する場合は、例えばシランガス (SiH_4) とアンモニアガス (NH_3) を用いて成膜を行う。触媒化学気相成長装置は、内部で基板に対して所定の処理がなされる真空チャンバを備え、チャンバにはその内部に無機バリア膜のための所定材料ガスを供給するガス供給系と、真空ポンプなどの排気系とが接続されている。チャンバ内部には材料ガスが表面付近を通過するようにタングステンなどの触媒線と、触媒線が関与した反応により無機バリア膜が作成される基板保持用の冷却ホルダーが設けられている。

【0014】

図 5 は他の実施形態の、複数の有機 EL 素子を備えた有機 EL 表示パネルの部分拡大背面図である。有機 EL 表示パネルは、基板 10 上にマトリクス状に配置された複数の有機 EL 素子を備えている。透明電極層を含む行電極 13 (陽極の第 1 表示電極) と、有機機能層と、該行電極に交差する金属電極層を含む列電極 15 (第 2 表示電極) と、が基板 10 上に順次積層されて構成されている。行電極は、各々が帯状に形成されるとともに、所定の間隔をおいて互いに平行となるように配列されており、列電極も同様である。このように、マトリクス表示タイプの表示パネルは、複数の行と列の電極の交差点に形成された複数の有機 EL 素

子の発光画素からなる画像表示配列を有している。有機EL表示パネルは基板10上の有機EL素子の間に平行に設けられた複数の隔壁7を備えていてもよい。複数の有機EL素子を覆うように、第2表示電極15上及び隔壁7の上及び周りを埋め込むように高分子化合物膜16Pが形成され、その平坦化された上に無機バリア膜16Sが形成されている。有機機能層の材料を選択して適宜積層して各々が赤R、緑G及び青Bの発光部を構成することもできる。

【0015】

図6に他の実施形態の有機EL素子を示す。この有機EL素子は、その基板を合成樹脂からなるプラスチック基板10とし、その表面を窒化シリコン又は窒化酸化シリコンなど無機物からなる基板側無機バリア膜22で被覆した以外、上記図1の実施形態と同一である。基板側無機バリア膜22上に有機EL素子の電極が形成される。合成樹脂基板としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェノキシエーテル、ポリアリレート、フッ素樹脂、ポリプロピレンなどのフィルムが適用できる。

【0016】

基板側無機バリア膜22が覆うプラスチック基板の表面は、少なくとも有機EL素子に接触する表面、有機EL素子間の表面、有機EL素子周囲の表面、有機EL素子に接触する表面の裏側の表面を含むことが好ましい。プラスチック基板から有機機能層へのアウトガスなどの侵入を防止するためである。また、プラスチック基板の両面を基板側無機バリア膜22で覆うことにより、プラスチック基板の反りを防止できる。

【0017】

図7に他の実施形態の有機EL素子を示す。この実施形態では、被覆された基板10の無機バリア膜22上に形成された有機EL素子Dをさらに多層封止膜で保護した構造を有する。有機EL素子Dは、その第2表示電極15の背面を覆うように、順に、第1の無機バリア膜16S1、第1の高分子化合物膜16P1、第2の無機バリア膜16S2、第2の高分子化合物膜16P2、第3の無機バリア膜16S3、及び第3の高分子化合物膜16P3を有する。このように、高分

子化合物膜及び無機バリア膜の交互に積層する更なる多層構造とする場合に高分子化合物膜及び無機バリア膜の成膜工程を繰り返して各層を成膜する。

【0018】

実験例では、無機バリア膜付プラスチック基板の陽極面上に所定の有機機能層を形成し、更にA1陰極を成膜して有機EL素子を形成した。次いで、ポリ尿素の高分子化合物膜を蒸着重合により有機EL素子を覆うように成膜し、さらに、高分子化合物膜の縁部及びその周囲の基板の表面を覆うように窒化シリコンの無機バリア膜をプラズマCVD法によりその全面に成膜し、これを繰り返し多層封止とし実施例の有機EL表示パネルを作製した。なお、比較例として単層無機バリア膜のみで封止した有機EL表示パネルをも作製した。窒化シリコン膜のプラズマCVD成膜条件は、10SCCMのシラン(SiH_4)と200SCCMの窒素ガスを用い、圧力0.9 Torr、RF電力50mW/cm²、周波数13.56MHz、温度を基板温度100℃で、膜厚1.0μmを成膜した。耐久性を大気中にて60℃、95%RHの条件で、これらの有機EL素子のダークスポットの拡大状態を測定する試験をしたところ、実施例ではダークスポットの拡大がなかったが、比較例ではダークスポットの拡大があった。

【0019】

さらに、図8に示す他の実施形態の有機EL素子では、第1の無機バリア膜16S1は有機EL素子D及びその周囲の基板10の表面を被覆している。第1の高分子化合物膜16P1は第1の無機バリア膜16S1及びその周囲の基板10の表面を被覆している。第2の無機バリア膜16S2は、第1の高分子化合物膜16P1とその縁部及びその周囲の基板の表面(無機バリア膜22)を被覆している。第2の高分子化合物膜16P2は、第2の無機バリア膜16S2とその縁部及びその周囲の基板の表面を被覆している。各層の成膜工程におけるそれぞれの開口マスクを、その前工程の開口マスクより大なる面積の堆積物通過用開口を有していれば、積層された各膜のエッジを被覆するように多層保護膜が成膜できる。このように、いずれの実施形態でも、内部の高分子化合物膜はその縁部も含めて1対の無機バリア膜に被覆、包埋され、かつ有機EL素子には無機バリア膜が常に接触する構成をとる。

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、無機バリア膜及び高分子化合物膜の交互に積層した多層構造とするので、水分、酸素に対するバリア性能の低い高分子化合物膜ではあるが、無機バリア膜に存在し得るピンホールを該高分子化合物膜で埋め込み平坦化し、さらに無機バリア膜を積層するので、欠陥のない封止膜が構成できる。

上述した実施例においては、ポリ尿素類などの高分子化合物膜の製法として、蒸着重合法を用いたが、これに限られることはなく、化学気相成長法や真空中噴霧法いわゆるスプレイ法も適用可能である。

【 0 0 2 1 】

真空中噴霧法は、高分子を溶かした溶液を真空中又は不活性ガス中でノズルから噴霧して膜を成膜する。この時、真空中に噴霧した場合、溶媒はすぐに揮発して基板に到達する時には無くなっている。同時に基板も有機 E L 素子の有機機能層にダメージを与えない程度の温度（1 0 0 ℃程度）に加熱しておけば、もし膜に溶媒が残っていても揮発してしまう。不活性ガスを雰囲気とする場合は溶媒の揮発温度を基板加熱温度より低い物を選択すれば、基板に溶液が付着したのと同時に溶媒が揮発して、有機 E L 素子にダメージを与える溶媒の残留は無くなる。真空中噴霧法は、所定の有機分子や母体高分子を溶解した溶液から微小飛沫を直接生成させ、真空又は不活性ガス中にて急速に固体化し、基板に堆積させる方法である。その装置は、真空チャンバと、それに接続された液体噴霧装置及び排気系と、真空チャンバ内の基板加熱ホルダとから構成される。

【 0 0 2 2 】

さらに上述した実施例においては、単純マトリクス表示タイプの有機 E L 表示パネルを説明したが、本発明は T F T などを用いたアクティブマトリクス表示タイプのパネルの基板にも応用できる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明による実施形態の有機 E L 素子の概略斜視図。

【図 2】

本発明による有機 E L 表示パネル製造工程における基板の概略斜視図。

【図 3】

本発明による有機 E L 表示パネル製造工程における基板の概略斜視図。

【図 4】

本発明による有機 E L 表示パネル製造工程における基板の概略斜視図。

【図 5】

本発明による他の実施形態の、複数の有機 E L 素子を備えた有機 E L 表示パネルの部分拡大背面図。

【図 6】

本発明による他の実施形態の有機 E L 素子の概略斜視図。

【図 7】

本発明による他の実施形態の有機 E L 素子の概略斜視図。

【図 8】

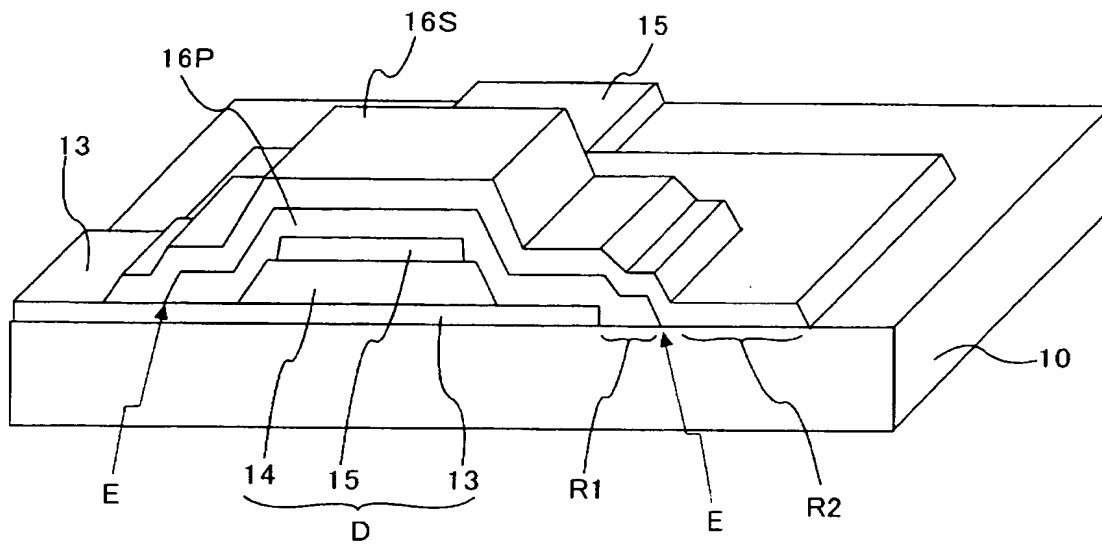
本発明による他の実施形態の有機 E L 素子の概略斜視図。

【符号の説明】

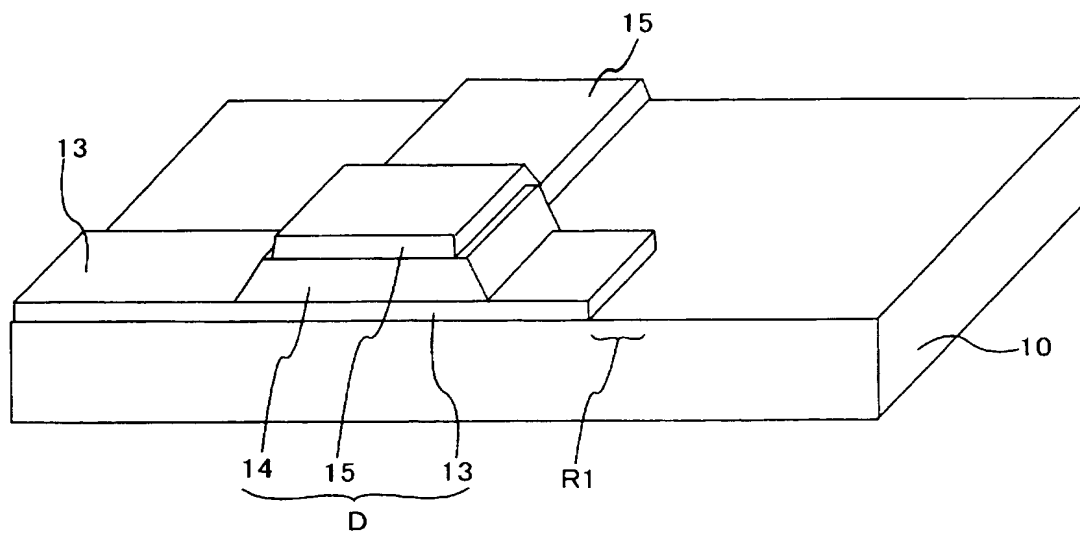
- 1 0 基板
- 1 3 第 1 表示電極（透明電極の陽極）
- 1 4 有機機能層（発光層）
- 1 5 第 2 表示電極（金属電極の陰極）
- 1 6 P 高分子化合物膜
- 1 6 S 無機バリア膜

【書類名】 図面

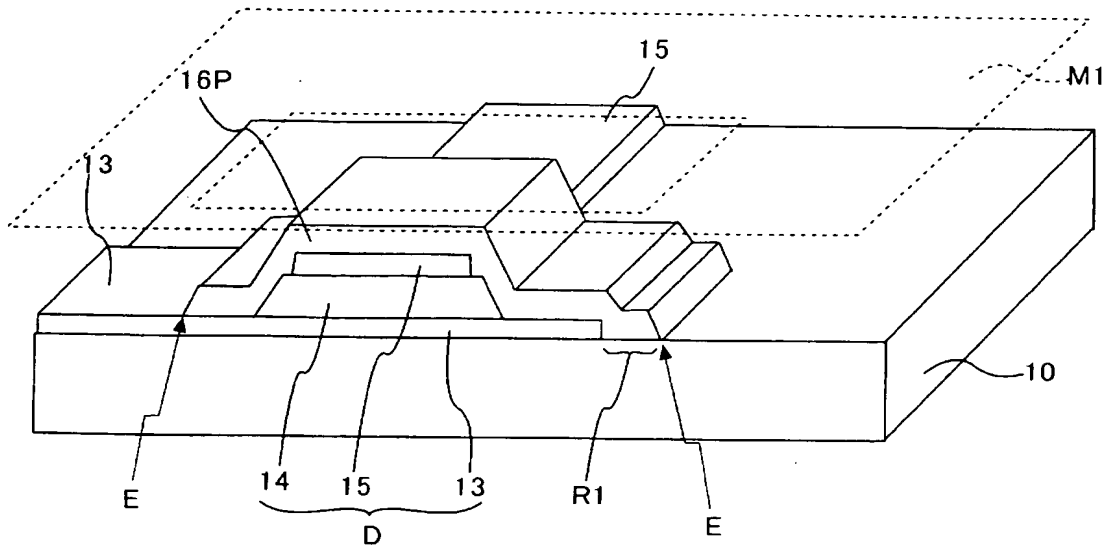
【図 1】



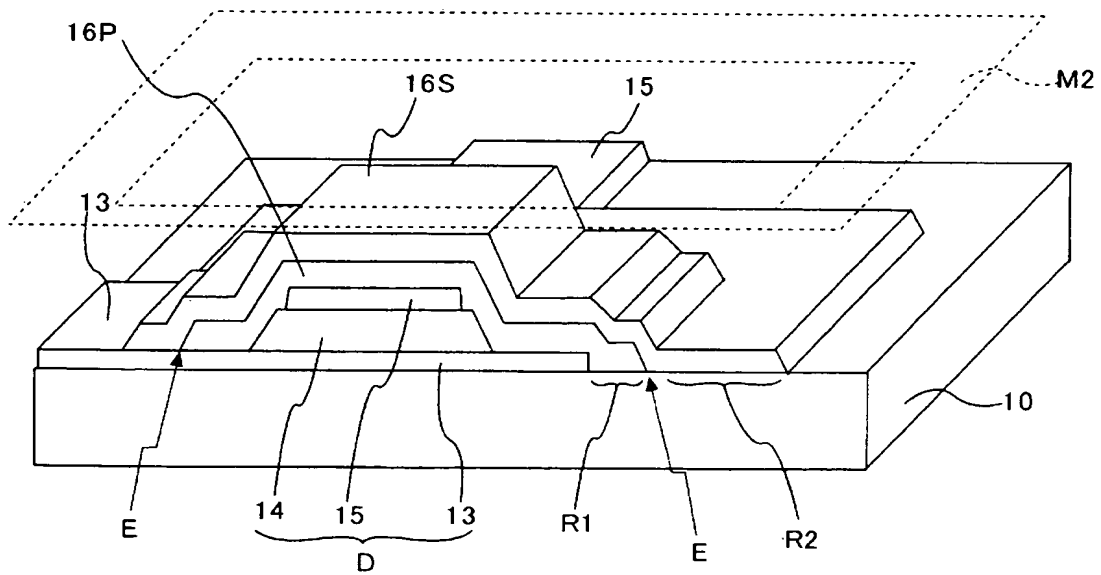
【図 2】



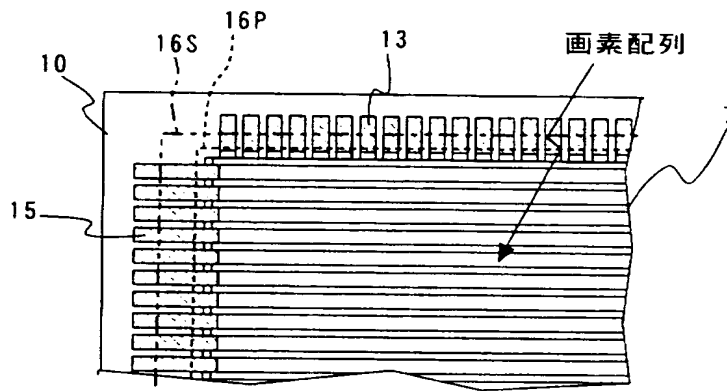
【図 3】



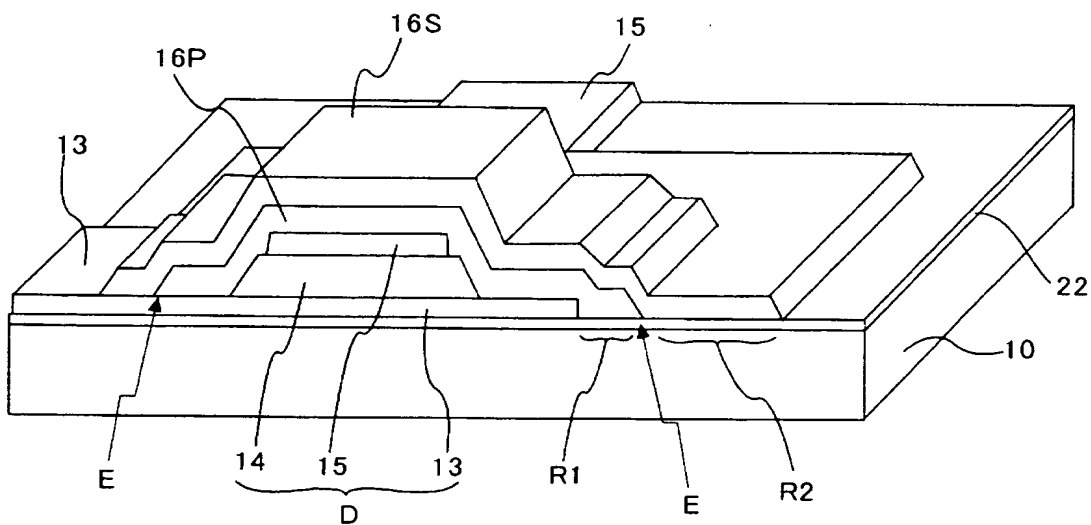
【図 4】



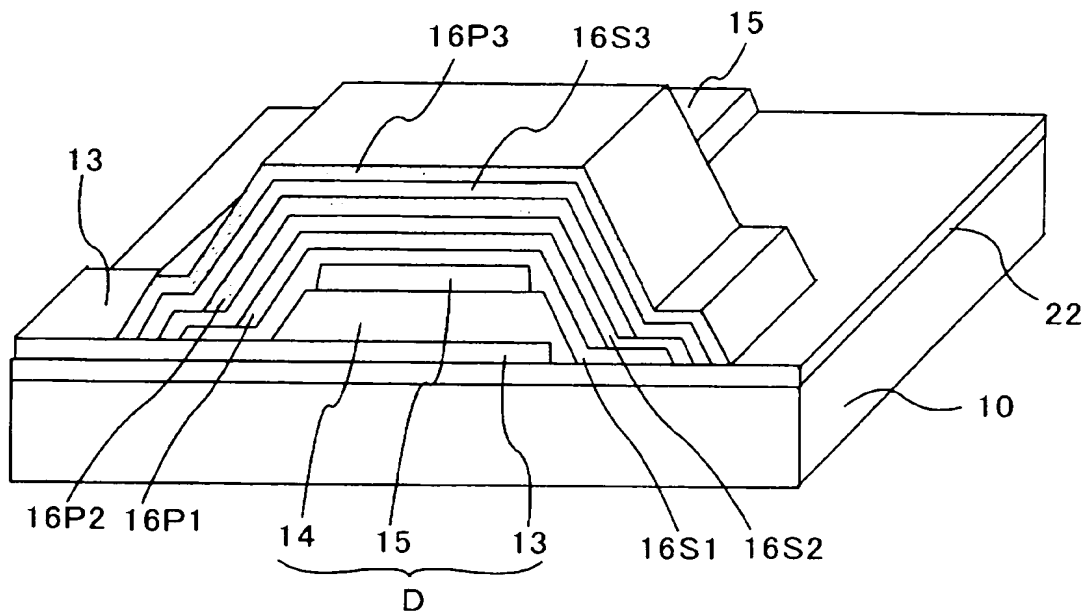
【図 5】



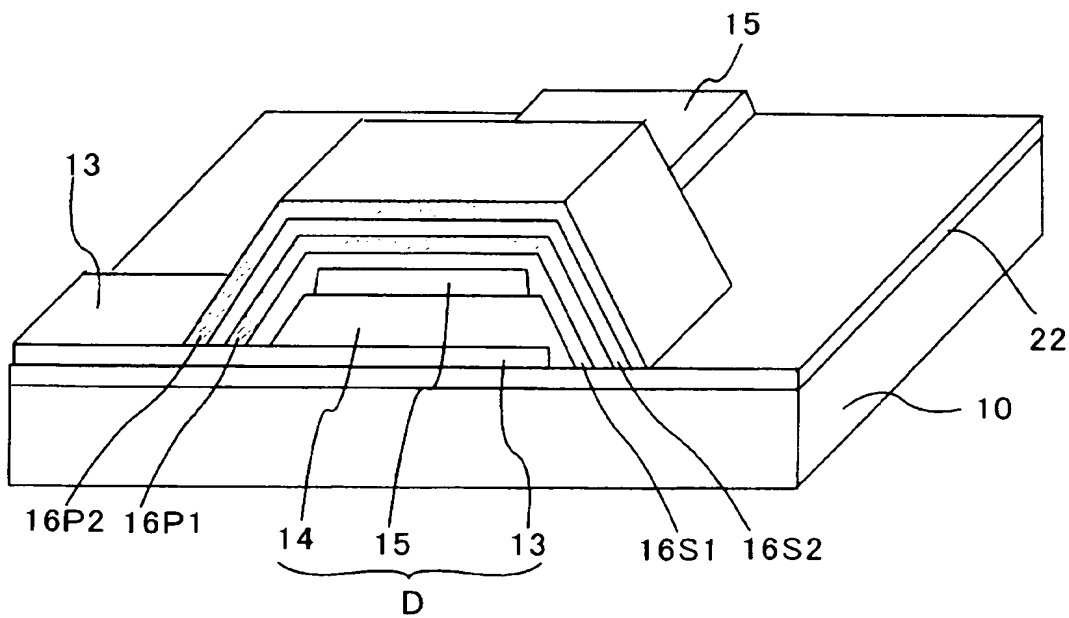
【図 6】



【図 7】



【図 8】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光特性が劣化しにくい高遮蔽性の有機エレクトロルミネッセンス表示パネルを提供する。

【解決手段】 第 1 及び第 2 表示電極並びに第 1 及び第 2 表示電極間に挟持かつ積層された有機化合物からなる 1 以上の有機機能層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子と、有機エレクトロルミネッセンス素子を担持する基板と、からなる有機エレクトロルミネッセンス表示パネルであって、有機エレクトロルミネッセンス素子及びその周囲の基板の表面を覆うポリ尿素又はポリイミドからなる高分子化合物膜と、高分子化合物膜、その縁部及びその周囲の基板の表面を覆う無機バリア膜と、を有する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 7 1 4 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 1 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区目黒 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

パイオニア株式会社